UNIVERSIDADES DE ASTURIAS / P.A.U. – LOGSE – JUNIO 2005 / ENUNCIADOS

1.- Dados los elementos A (Z = 13), B (Z = 9) y C (Z = 19):

a) Escribe sus configuraciones electrónicas utilizando la notación s, p, d.
b) ¿Cuál será la configuración electrónica del ión más estable de cada uno?
c) Define el concepto de electronegatividad e indica cuál de los elementos anteriores se espera que tenga el valor más alto y cuál el más bajo.

2.- a) Se han obtenido los siguientes datos para la reacción $2\ A + B \rightarrow C$ a una determinada temperatura:

Experiencia	$[A]_i$ en mol/L	$[B]_i$ en mol/L	Velocidad inicial en mol/(L·s)
1	0,2	0,2	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$
2	0,4	0,2	$10{,}8 \cdot 10^{-3}$
3	0,4	0,4	$21{,}6 \cdot 10^{-3}$

Determina el orden de reacción respecto de A y B, la ecuación de la velocidad y la constante de velocidad (incluyendo las unidades).

b) El agua oxigenada, H_2O_2, se descompone muy lentamente a temperatura ambiente pero si se añade una pizca de MnO_2 se descompone rápidamente de acuerdo a la reacción: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta H < 0$.

Se pide: 1) Dibuja un diagrama que represente la variación de energía con el transcurso de la reacción y que incluya los reactivos, productos y complejo activado, la energía de activación y la variación de entalpía.

2) Explica la función del MnO_2 en esta reacción. **Resultado: a) α (A) = 1; β (B) = 1.**

3.- En un recipiente de 20 L a 25 ºC se hallan en equilibrio 2,14 moles de N_2O_4 y 0,50 moles de NO_2.

a) Calcula K_c y K_p a esa temperatura.
b) Calcula la concentración de NO_2 cuando se reestablezca el equilibrio si se introducen en el recipiente, a temperatura constante, otros 2 moles de N_2O_4.
c) Indica qué ocurre con el valor de K_c si se introducen en el recipiente, a temperatura constante, 2 moles de helio y justifica, por tanto, hacia donde se desplazará el equilibrio.

DATOS: $R = 0{,}082\ atm \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Resultado: a) $K_c = 5{,}68 \cdot 10^{-3}$ M; $K_p = 0{,}14$ atm; b) $[NO_2] = 0{,}034$ M.

4.- a) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

1) 4-metil-2-penteno; 2) etilmetiléter; 3) fenilamina; 4) 2,2-dimetilbutanal.

b) Justifica por qué entre las moléculas de CH_3OH se produce enlace de hidrógeno mientras que no existe este tipo de enlace entre las moléculas de HCHO.

c) Escribe y nombra el compuesto orgánico que se forma al calentar etanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Explica brevemente por qué a este tipo de reacción orgánica se le denomina de eliminación.

5.- El metanol se puede obtener industrialmente a partir de la reacción:

$$2\ H_2\ (g) + CO\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l) \qquad \Delta H^o = -128\ kJ.$$

a) Si la entalpía de formación del monóxido de carbono es – 110,5 kJ/mol, calcula la entalpía molar de formación del metanol líquido.
b) Si la entalpía de vaporización del metanol es 35,2 kJ/mol, calcula la entalpía de formación del metanol en estado de vapor.

Resultado: a) $\Delta H^o_f = -238{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta H^o_v = -203{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$.

6.- En el laboratorio se han realizado los siguientes experimentos:

Experimento	Reactivos	Resultados
Tubo 1	Cu + disolución de $ZnSO_4$	No se observa reacción
Tubo 2	Cu + disolución de $AgNO_3$	La disolución se vuelve azul

a) Justifica, utilizando los potenciales estándar de reducción, por qué no se produce reacción en el tubo 1.
b) Utilizando el método del ión-electrón, escribe la ecuación iónica ajustada de la reacción que ha tenido lugar en el tubo 2, indicando que especie se oxida y cual se reduce.
c) Dibuja un esquema de la pila que podría construirse utilizando la reacción del tubo 2 señalando el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los iones del puente salino.

DATOS: $E^o\ [Cu^{2+}/Cu] = 0{,}34$ V; $E^o\ [Zn^{2+}/Zn] = -0{,}76$ V; $E^o\ [Ag^+/Ag] = 0{,}80$ V.

BLOQUE 3.- En un recipiente de 20 L a 25 ºC se hallan en equilibrio 2,14 moles de N_2O_4 y 0,50 moles de NO_2.

a) Calcula K_c y K_p a esa temperatura.

b) Calcula la concentración de NO_2 cuando se reestablezca el equilibrio si se introducen en el recipiente, a temperatura constante, otros 2 moles de N_2O_4.

c) Indica qué ocurre con el valor de K_c si se introducen en el recipiente, a temperatura constante, 2 moles de helio y justifica, por tanto, hacia donde se desplazará el equilibrio.

DATOS: R = 0,082 atm · L · mol^{-1} · K^{-1}.

Solución:

a) Las concentraciones de las distintas especies en el equilibrio son:

$[N_2O_4] = \dfrac{2{,}14\ moles}{20\ L} = 0{,}11\ M$; $[NO_2] = \dfrac{0{,}50\ moles}{20\ L} = 0{,}025$ M, que sustituidas en la constante de equilibrio K_c y operando: $K_c = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \dfrac{0{,}025^2\ \cancel{M^2}}{0{,}11\ \cancel{M}} = 5{,}68 \cdot 10^{-3}$ M.

De la expresión que relaciona K_p y K_c: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$, sabiendo que Δn (moles de productos de reacción menos moles de reactivos) vale 1, (Δn = 2 – 1 = 1), el valor de K_p es:

$K_p = 5{,}68 \cdot 10^{-3}\ \cancel{moles \cdot L}^{-1} \cdot (0{,}082\ atm \cdot \cancel{L \cdot mol^{-1} \cdot K}^{-1} \cdot 298\ \cancel{K})^1 = 0{,}14$ atm.

b) Si se introducen en el recipiente 2 moles de N_2O_4 el equilibrio se desplaza hacia la derecha, y llamando "x" los moles de N_2O_4 (g) que se disocian, los moles iniciales y en el equilibrio de los diferentes gases son:

	N_2O_4 (g)	⇆	2 NO_2 (g)
Moles iniciales:	4,14		0,5
Moles en el equilibrio:	4,14 – x		0,5 + 2 · x

y obteniendo las nuevas concentraciones en el equilibrio, llevándolas a la constante K_c y resolviendo la ecuación de segundo grado que resulta:

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \Rightarrow 5{,}68 \cdot 10^{-3} = \frac{\dfrac{(0{,}5 + 2 \cdot x)^2}{20^2}}{\dfrac{4{,}14 - x}{20}} = \frac{(0{,}5 + 2 \cdot x)^2}{20 \cdot (4{,}14 - x)} \Rightarrow 4 \cdot x^2 + 2{,}11 \cdot x - 0{,}22 = 0,$$

cuyo valor para x es: x = 0, 089 moles, siendo los moles de N_2O_4 en el equilibrio 4,14 – 0,089 = 4,05, y su concentración: $[N_2O_4] = \dfrac{4{,}05\ moles}{20\ L} = 0{,}2$ M.

c) Si se introduce un gas inerte en la mezcla se eleva la presión total del equilibrio, pero como al mismo tiempo disminuye la fracción molar de los gases, se mantienen constantes sus presiones parciales y concentraciones molares, por lo que no se perturba el equilibrio del sistema.

Resultado: a) $K_c = 5{,}68 \cdot 10^{-3}$ M; $K_p = 0{,}14$ atm; b) $[NO_2] = 0{,}034$ M.

BLOQUE 4.- a) Escribe las fórmulas de los siguientes compuestos orgánicos:

1) 4-metil-2-penteno; 2) etilmetiléter; 3) fenilamina; 4) 2,2-dimetilbutanal.

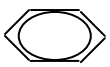
b) Justifica por qué entre las moléculas de CH_3OH se produce enlace de hidrógeno mientras que no existe este tipo de enlace entre las moléculas de HCHO.

c) Escribe y nombra el compuesto orgánico que se forma al calentar etanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Explica brevemente por qué a este tipo de reacción orgánica se le denomina de eliminación.

Solución:

a) 1.- 4-metil-2-penteno: $CH_3 – CH = CH – CH(CH_3) – CH_3$.

2.- Etilmetiléter: $CH_3 – CH_2 – O – CH_3$.

3.- Fenilamina:  NH_2.

4.- 2,2-dimetilbutanal: $CH_3 – CH_2 – C(CH_3)_2 – CHO$.

b) El enlace de hidrógeno se produce cuando un átomo de H se une, covalentemente, a un átomo de radio pequeño y muy electronegativo, como son flúor, oxígeno o nitrógeno. El par de electrones del enlace O – H en la molécula de metanol, CH_3OH, se encuentra muy desplazado hacia el átomo de oxígeno, apareciendo sobre éste una carga parcial negativa y sobre el átomo de hidrógeno otra parcial positiva. Esto hace que las moléculas de metanol se orienten, unas hacia otras, de forma que el átomo con carga parcial positiva se dirija hacia el de carga parcial negativa, formándose así el enlace de hidrógeno.

$$CH_3O^{\delta-} – H^{\delta+} \cdots {}^{\delta-}O(CH_3) – H^{\delta+}$$

En la molécula de metanal, HCHO, no se produce este enlace por no estar el átomo de oxígeno enlazado covalentemente con ningún átomo de hidrógeno.

c) $CH_3 – CH_2OH + H_2SO_4$ (conc) $\rightarrow$ $CH_2 = CH_2$; Eteno. Se denomina reacción de eliminación por perder o eliminar la molécula de etanol una molécula de agua.

BLOQUE 5.- El metanol se puede obtener industrialmente a partir de la reacción:

$$2\ H_2\ (g) + CO\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l) \qquad \Delta H^o = -128\ kJ.$$

a) Si la entalpía de formación del monóxido de carbono es – 110,5 kJ/mol, calcula la entalpía molar de formación del metanol líquido.

b) Si la entalpía de vaporización del metanol es 35,2 kJ/mol, calcula la entalpía de formación del metanol en estado de vapor.

Solución:

a) La reacción de formación del monóxido de carbono es: $C\ (s) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$.

Aplicando la ley de Hess a las ecuaciones anterior y propuesta, se obtiene la entalpía estándar molar de la reacción de formación del metanol líquido.

En efecto, sumando la ecuación anterior y la propuesta se obtiene la que se busca:

$C\ (s) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g)$	$\Delta H^o_f = -110{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$;
$CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l)$	$\Delta H^o_f = -128\ kJ \cdot mol^{-1}$.
$C\ (s) + 2\ H_2\ (g) + \frac{1}{2} O_2\ (g) \rightarrow CH_3OH\ (l)$	$\Delta H^o_f = -238.5\ kJ \cdot mol^{-1}$.

b) La ecuación de vaporización del metanol es: $CH_3OH\ (l) \rightarrow CH_3OH\ (g)$, y la entalpía del proceso se obtiene de la expresión: $\Delta H^o_v = \Sigma\ a \cdot \Delta H_f^o{}_{productos} - \Sigma\ b \cdot \Delta H_f^o{}_{reactivos}$, y sustituyendo variables y operando: $\Delta H^o_v = \Delta H_f^o\ CH_3OH\ (g) - \Delta H_f^o\ CH_3OH\ (l) \Rightarrow \Delta H_f^o\ CH_3OH\ (g) = \Delta H_f^o\ CH_3OH\ (l) + \Delta H^o_v = [(-238{,}5) + 35{,}2]\ kJ \cdot mol^{-1} = -203{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Resultado: a) $\Delta H^o_f = -238{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$; b) $\Delta H^o_v = -203{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$.